



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08325444 A**(43) Date of publication of application: **10 . 12 . 96**

(51) Int. Cl

C08L 67/02
C08L 67/02
B29C 45/00
B29C 47/00
B29C 49/08
B29C 55/02
C08J 5/18
/(C08L 67/02 , C08L 69:00)
B29K 7:00
B29K 67:00

(21) Application number: **07135307**(22) Date of filing: **01 . 06 . 95**(71) Applicant: **MITSUBISHI CHEM CORP**(72) Inventor: **YUKITA NAOKI**
KAWASUMI TOSHIAKI(54) **POLYESTER COMPOSITION**

(57) Abstract:

PURPOSE: To improve uniform stretchability and the commercial value of molded articles while retaining excellent material properties by incorporating a polycarbonate resin into a specific polyester resin.

CONSTITUTION: A polyester resin in an amount of 99-70wt.% which is a copolymer resin comprising 100-5mol% ethylene-naphthalene dicarboxylate units and 0-95mol% ethylene terephthalate units, is a blend of a resin consisting mainly of ethylene-naphthalene

dicarboxylate repeating units and a resin consisting mainly of ethylene terephthalate repeating units, and has an intrinsic viscosity of 0.4-1.5dl/g is compounded by dry-blending or melt-kneading with 1-30wt.% polycarbonate resin which has an average mol.wt. of 10,000-70,000 and is a copolymer obtained by the reaction of a dihydroxydiaryl compound with phosgene or by the transesterification of a dihydroxydiaryl compound with a carbonic ester such as phenyl carbonate. The resultant composition is injection-molded or extruded into a sheet or film.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-325444

(43)公開日 平成8年(1996)12月10日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 L 67/02	L P D L P E		C 0 8 L 67/02	L P D L P E
B 2 9 C 45/00 47/00 49/08		9543-4F 9349-4F 9268-4F	B 2 9 C 45/00 47/00 49/08	

審査請求 未請求 請求項の数 5 OL (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平7-135307

(22)出願日 平成7年(1995)6月1日

(71)出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 雪田 直樹

神奈川県茅ヶ崎市円蔵370番地 三菱化学

株式会社茅ヶ崎事業所内

(72)発明者 川澄 俊明

神奈川県茅ヶ崎市円蔵370番地 三菱化学

株式会社茅ヶ崎事業所内

(74)代理人 弁理士 長谷川 曉司

(54)【発明の名称】 ポリエステル組成物

(57)【要約】

【構成】 エチレンナフタレンジカルボキシレート単位
100～5モル%とエチレンテレフタレート単位0～9
5モル%とからなる共重合ポリエステル樹脂99～70
重量%に対して、ポリカーボネート樹脂1～30重量%
を配合して成るポリエステル組成物。

【効果】 本発明のポリエステル組成物は延伸成形性に
優れており、容器、シート、フィルムなどの成形材料
として好適である。

99.70% PEN 100~5mol
PET 0~95mol

(~30% PC T₂

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレンナフタレンジカルボキシレート単位100～5モル%とエチレンテレフタレート単位0～95モル%とからなるポリエステル樹脂99～70重量%に対して、ポリカーボネート樹脂1～30重量%を配合して成るポリエステル組成物。

【請求項2】 ポリエステル樹脂が、主たる繰返し単位がエチレンナフタレンジカルボキシレート単位である樹脂と主たる繰返し単位がエチレンテレフタレート単位である樹脂の混合物からなることを特徴とする請求項1のポリエステル組成物。

【請求項3】 ポリエステル樹脂が、エチレンナフタレンジカルボキシレート単位とエチレンテレフタレート単位を含有する共重合樹脂からなることを特徴とする請求項1のポリエステル組成物。

【請求項4】 請求項1ないし3のいずれかのポリエステル組成物を、射出成形または押出成形し、次いで、少なくとも一方向に延伸して成るポリエステルシートまたはフィルム。

【請求項5】 請求項1ないし3のいずれかのポリエステル組成物を、射出成形もしくは押出成形によってプリフォームを成形した後、二軸延伸ブロー成形して成るポリエステル容器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、容器、シート、フィルムなどに有用なポリエステル組成物に関する。詳しくは、成形性、特に延伸成形性に優れたポリエステル組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 主たる繰返し単位としてエチレンナフタレンジカルボキシレート単位を含むポリエステル（以下、「PEN」と略すことがある。）は、その成形物の機械的強度、化学的安定性、透明性、衛生性などが良好であるのに加えて、耐熱性、ガスバリアー性、紫外線遮断性などにおいて従来の通常のポリエチレンテレフタレート（以下、「PET」と略すことがある。）より優れた物性を示すことから、PETと同様に各種の容器、シート、フィルムなどの成形材料に幅広く使用されることが期待されている（特開昭63-168451、特開昭63-202648、特開平1-177148など）。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、PENは、良好な成形体を安定生産することが困難であるという問題がある。特に、PENでは通常のPETと比較すると延伸性において大きな差があり、PETで実施されるような成形方法では均一に延伸することが難しく、例えば、成形体の肉厚にバラツキが生じ変形しやすいなど、成形体の商品価値を低下させる問題がある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は上記課題に鑑み、エチレンナフタレンジカルボキシレート単位を含むポリエステルの優れた諸物性を維持しつつ、通常のPETと比較しても遜色のない均一延伸性を示すポリエステル原料について鋭意検討したところ、エチレンナフタレンジカルボキシレート単位を含むポリエステル樹脂に特定量のポリカーボネート樹脂（以下「PC」と略すことがある。）を配合した組成物では均一延伸性が顕著に向上することを見出し、本発明に到達した。

【0005】 すなわち、本発明の要旨は、エチレンナフタレンジカルボキシレート単位100～5モル%とエチレンテレフタレート単位0～95モル%とからなるポリエステル樹脂99～70重量%に対して、ポリカーボネート樹脂1～30重量%を配合して成るポリエステル組成物に存する。以下、本発明について詳細に説明する。

【0006】 本発明のポリエステル組成物における、ポリエステル樹脂成分はエチレンナフタレンジカルボキシレート単位100～5モル%とエチレンテレフタレート単位0～95モル%を含むとからなるポリエステル樹脂、好ましくはエチレンナフタレンジカルボキシレート単位95～5モル%とエチレンテレフタレート単位5～95モル%を含むとからなるポリエステル樹脂である。エチレンナフタレンジカルボキシレート単位が5モル%未満では、通常のPETと比較した場合の耐熱性、ガスバリアー性、紫外線遮断性などの諸物性における優越性が認めがたい。また、エチレンテレフタレート単位は任意成分ではあるが、ある程度含まれていた方が良好な延伸成形が達成されやすく、また、一般に原料コストが低下するので経済的である。

【0007】 また、本発明において、エチレンナフタレンジカルボキシレート単位とエチレンテレフタレート単位の両方を含む場合のポリエステル樹脂とは、第1にエチレンナフタレンジカルボキシレート単位とエチレンテレフタレート単位を含む共重合樹脂を意味する。第2に、主たる繰返し単位がエチレンナフタレンジカルボキシレート単位である樹脂と主たる繰返し単位がエチレンテレフタレート単位である樹脂の混合物であって、該混合物全体において上記の組成範囲に該当するものを意味する。

【0008】 ポリエステル樹脂としては、主成分のテレフタル酸、エチレンジカルボキシレート単位については、公知のPETで用いられる原料を用いればよい。また、ナフタレンジカルボキシ酸原料としては、2,6-,2,7-,1,4-,1,5-,または2,3-などのナフタレンジカルボキシ酸、そのアルキル、アラルキル、アルコキシル、ハロゲン等の位置換体、およびそのジメチル、シエチル等【0009】 エステル類が挙げられるが、これらのうち、2,6-または2,7-ナフタレンジカルボキシ酸、ないしはそのジメチルエステル体が好ましい。さらには、2,6-ナフタレンジカルボキシ酸またはそのジメチルエステル体が

特に好ましい。

【0009】本発明で用いるポリエステル樹脂は、PETについての従来から公知の方法に準じて重合を行うことにより製造される。重合方法としては、例えば、テレフタル酸及び/又はナフタレンジカルボン酸、エチレングリコールを用いて加圧下で直接エステル化反応を行った後、さらに昇温するとともに次第に減圧とし、重縮合反応させる方法がある。あるいは、テレフタル酸及び/又はナフタレンジカルボン酸、例えば、ジメチルエステル誘導体、およびエチレングリコールを用いてエステル交換反応を行い、その後、得られた反応物をさらに重縮合することで製造できる。

【0010】以上のような方法で得られたポリエステル樹脂は、常法によりペレット化され、これをそのまま成形体の原料として利用してもよいが、更に、固相重合処理を行い、極限粘度などの諸物性を調整することもできる。また、以上のポリエステル樹脂には、本発明の構成要件を逸脱しない限りにおいては、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸以外のジカルボン酸成分、およびエチレングリコール、ジエチレングリコール以外のジオール成分を少量含んでいてもよい。これらのジカルボン酸成分としては、フタル酸、イソフタル酸、4,4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、1,4-シクロヘキサレンジカルボン酸、1,3-フェニレンジオキシジ酢酸、および、これらの構造異性体、マロン酸、コハク酸、アジピン酸などの脂肪族ジカルボン酸、オキシ酸またはその誘導体としては、p-ヒドロキシ安息香酸、p-ヒドロキシ安息香酸エステル類、グリコール酸などが挙げられる。また、ジオール成分としては、ジエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコールなどの脂肪族グリコール、シクロヘキサレンジメタノールのような脂環式グリコールや更にはビスフェノールA、ビスフェノールSなどの芳香族ジヒドロキシ化合物誘導体などを挙げることができる。

【0011】かかる本発明のポリエステル樹脂成分の極限粘度は、フェノール・テトラクロロエタン（重量比1/1）の混合溶媒中で30℃で測定して、通常0.4〜1.5dl/g、好ましくは0.5〜1.2dl/gである。0.4dl/g未満では、ポリエステル組成物を成形体とした場合に、実用上の十分な強度を持ち得ない。また、1.5dl/gを超える場合は、溶融粘度が高くなりすぎて成形が困難となる。

【0012】次に、本発明のポリエステル樹脂組成物において配合されるポリカーボネート樹脂とは、種々のジヒドロキシジフェニール化合物とホスゲンとを反応させるホスゲン法、またはジヒドロキシジフェニール化合物とジフェニルカーボネート等の炭酸エステルとを反応させる

エステル交換法によって得られる共重合体であり、代表的なものとしては、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)から製造されたポリカーボネート樹脂が挙げられる。

【0013】上記ジヒドロキシジフェニール化合物としては、ビスフェノールAのほかにはビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ナフタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパンなどのビス(ヒドロキシジフェニール)アルカン類、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンのようなビス(ヒドロキシジフェニール)シクロアルカン類、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルエーテルなどのジヒドロキシジフェニールエーテル類、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルフィドなどのジヒドロキシジフェニルスルフィド類、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルホキシドなどのジヒドロキシジフェニルスルホキシド類、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルホンなどのジヒドロキシジフェニルスルホン類が挙げられる。

【0014】かかるポリカーボネート樹脂の平均分子量は、樹脂の種類によっても異なるがビスフェノールA系ポリカーボネートの場合は、通常10,000〜70,000、好ましくは15,000〜40,000である。本発明におけるポリエステル組成物は、ポリエステル樹脂成分99〜70重量%に対して、ポリカーボネート樹脂1〜30重量%配合して成り、好ましくはポリエステル樹脂成分95〜80重量%に対して、ポリカーボネート樹脂5〜20重量%を配合して成る。配合割合が1重量%未満では延伸均一性の効果が認められない。また、30重量%を超える場合は、成形条件の設定が困難となり、通常のPETのみの場合で用いられる成形条件では容器のヘーズが高くなり商品価値が低下する。また、配合方法については、ドライブレンド（ペレット混合）でも溶融混合いずれでもよい。

【0015】このようにして得られた本発明のポリエステル組成物は、PETで一般的に用いられる溶融成形法を用いて、容器、シート、フィルム、その他の包装材料に成形することができ、未延伸の状態でもカスバリヤ性（高い材料として使用可能である。また、該ポリエステルの少なくとも一軸方向に延伸することによりさらにカスバリヤ性や機械的強度を改善することが可能であ

る。

【0016】本発明のポリエステル組成物から成る延伸フィルムは、射出成形もしくは押出成形して得られたシート状物を、通常PETの延伸に用いられる一軸延伸、逐次二軸延伸、同時二軸延伸のうちの任意の延伸方法を用いて成形される。また、圧空成形、真空成形によりカップ状やトレイ状に成形することもできる。かかる延伸シート又はフィルムを製造するに際しては、延伸温度は通常70～170℃、好ましくは80～140℃である。延伸は一軸でも二軸でもよいが、好ましくはフィルム実用物性の点から二軸延伸である。延伸倍率は、一軸延伸の場合であれば通常1.1～10倍の範囲で行い、二軸延伸の場合であれば、縦方向及び横方向ともそれぞれ通常1.1～8倍の範囲で行えばよい。また、縦方向倍率、横方向倍率は通常0.5～2である。

【0017】また、本発明のポリエステル組成物を用いて容器を製造する場合は、一般のPETの容器で採用される方法がそのまま適用される。例えば、射出成形または押出成形で一旦予備成形体（以下「プリフォーム」という）を成形する。次に得られたプリフォームを、通常70～120℃、好ましくは80～110℃にて、二軸延伸ブロー成形する方法が採用される。延伸倍率は、縦方向、横方向に各々、通常1.2～6倍程度で行なわれる。

【0018】

【実施例】以下、本発明を実施例を挙げてさらに詳細に説明するか、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例によって限定されるものではない。

（原料樹脂）本発明のポリエステル組成物を評価するに際し、以下の原料樹脂を使用した。

（1）ポリエチレンナフタレン2,6-ジカルボキシレート樹脂
シカルボン酸単位として2,6-ナフタレンジカルボン酸単位を92モル%、テレフタル酸単位を8モル%含有するポリエチレンナフタレン2,6-ジカルボキシレート樹脂の試作品（固有粘度：0.58dl/g）を使用した。

なお、該樹脂を後述の表-1において「PEN」として示した。

【0019】（2）ポリエチレンテレフタレート樹脂
RT-553C、日本ユニベット株式会社商品名、固有粘度0.84dl/gなお、該樹脂を後述の表-1において「PET」として示した。

（3）ポリカーボネート樹脂
ノバレックス7022A、三菱エンジニアプラスチック社商品名、平均分子量21000

【0020】参考例、実施例1～5、比較例1～2
前記のポリエチレンナフタレン2,6-ジカルボキシレート樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂およびポリカーボネート樹脂とを表-1に示す割合でペレットの状態に混合した後、真空乾燥器で130℃で12時間乾燥した後、このペレットを用いて射出成形機（東芝機械IS-60B）により、110×110mm、肉厚2mmのシート状成形物を得た。成形条件として、金型冷却水温度20℃、射出圧力60～90kg/cm²（油圧）としたほか、成形温度（シリンダ設定温度280℃）を表-1のように設定した。

【0021】次に、上記で得たシート状成形物をロング延伸機（米国T. M. Long社製）で、表-1に示した延伸温度の下、延伸速度を20000%/minとした延伸機（米国T. M. Long社製）で、表-1に示した延伸速度の下、延伸速度を20000%/minとし、2.8×2.8倍（トータルで約8倍）に同時二軸延伸することにより、延伸シートを得た。以上において、ポリエステル樹脂原料の均一延伸性を評価する方法として、上記の延伸前のシート状成形物の表面に、マジックインクを用いて1cm当り間隔のマス目をつけた（図1参照）。該シート状成形物を延伸して延伸シートをした際に、図2のように延伸シートの中央5箇所、周辺部4箇所のマス目の面積を測定し、次いで、マス目の中央部平均面積（A）と周辺部面積（B）を求めた。

【0022】この結果として、（A）/（B）の値が1に近いほど延伸が全体的に均一であり、延伸性が良好であることが判断できる。また、PET原料を用いた場合の中央部平均面積（A）に対する各延伸シートの（A）/（B）の値が1に近いほどPET単独の原料を用いた場合に近い延伸挙動であると判断できる。

【0023】

【表1】

表-1

	ポリエステル樹脂成分		ポリカーボネート 樹脂配合率 (重量%)	成形温度 (°C)	延伸温度 (°C)	中央部 平均面積 (A) (cm ²)	周辺部 平均面積 (B) (cm ²)	(A)/(B)	参考例(A) に対する (A)の比
	PEN (重量%)	PET (重量%)							
参考例	0	100	0	280	90	7.96	7.74	1.0	—
比較例1	40	60	0	300	105	12.88	5.86	2.2	1.6
実施例1	40	60	3	300	105	11.68	5.88	2.0	1.5
" 2	40	60	6	300	105	10.44	6.97	1.5	1.3
" 3	40	60	10	300	105	8.08	7.67	1.1	1.0
比較例2	100	0	0	280	130	14.18	5.70	2.5	1.8
実施例4	100	0	6	290	130	11.71	6.46	1.8	1.5
" 5	100	0	10	290	130	9.80	7.25	1.4	1.2

【0024】実施例6

実施例3と同じ割合の混合ペレットを用いて射出成形機（東芝機械IS-60B）により、直胴部外径28mm、長さ166mm、肉厚4mm、重量60gの有底中空状のブリフォームを成形した。成形条件は、シリンダ設定温度280°C、射出圧力60~90kg/cm²（油圧）、金型冷却水温度20°C、成形サイクル3.5秒とした。このブリフォームを用いて延伸ブロー成形機（三菱化学自製）により胴部直径90mm、高さ300mm、胴部平均肉厚300μm、の1.5リッターボトル状の形状を有する容器を成形した。該容器の外観を観察したところを、延伸性が一定であり底部も特に肉厚になることもなく、通常のPETボトルと同様のものが得られた。

【0025】比較例3

比較例1と同じ割合の混合ペレットを用いた以外は実施例6と同様に容器を成形したが、胴部平均肉厚200μm程度であり、一方底部が極端に肉厚のものが得られた。

た。

【0026】

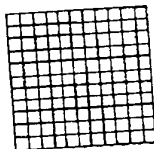
【発明の効果】本発明のポリエステル組成物は延伸成形性に優れている。また、その成形物の機械的強度、化学的安定性、透明性、衛生性、耐熱性、ガスバリアー性、紫外線遮断性などにおいても優れた物性を示すので、各種の容器、シート、フィルムなどの成形材原料として好適である。

【図面の簡単な説明】

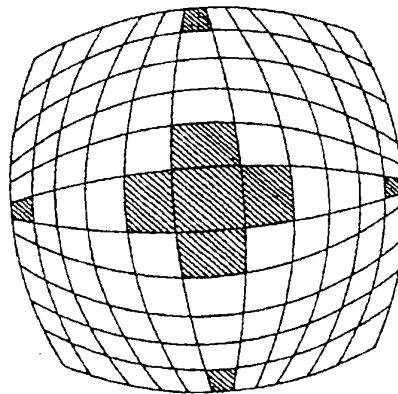
【図1】図1は、実施例におけるポリエステル樹脂原料の均一延伸性成性の評価方法の説明するための概念図であり、延伸前のシート状成形物の表面に当間隔のマスを付けたものを示す。

【図2】図2は、実施例におけるポリエステル樹脂原料の均一延伸性成性の評価方法の説明するための概念図であり、図1の延伸前のシート状成形物を延伸した際の延伸シートの表面の様子を示す。

【図1】



【図2】



注）斜線部分のマスの面積を測定する

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

B 2 9 C 55/02

C 0 8 J 5/18

// (C 0 8 L 67/02

69:00)

B 2 9 K 7:00

67:00

識別記号

庁内整理番号

7639-4F

F 1

B 2 9 C 55/02

C 0 8 J 5/18

技術表示箇所

C F D

C F D